

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-279622  
(43)Date of publication of application : 26.10.1993

---

(51)Int.Cl. C09D153/02  
C09D151/00  
C09D167/07  
C09D167/07  
C09D175/16  
C09D201/06

---

(21)Application number : 04-076644 (71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD  
(22)Date of filing : 31.03.1992 (72)Inventor : KITANI YASUO  
HAYAMA KAZUHIDE

---

## (54) RESIN COMPOSITION FOR COATING

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a resin composition for coating containing a specific graft-modified resin and a specific reactional product, having stable and excellent adhesion, especially to an olefin based resin and suitable for primer, coating, etc.

**CONSTITUTION:** The objective resin composition for coating contains (A) a graft modified resin obtained by modifying A1: a resin selected from a hydrogenated product of a block copolymer consisting of a vinylaromatic compound and a conjugate diene, ethylene based olefin copolymer, polypropylene and their chlorides with A2:  $\alpha, \beta$ -unsaturated dicarboxylic acid (anhydride), preferably maleic anhydride and (B) a reactional product of the component A2 with an organic compound having a functional group (preferably OH group) capable of reacting with carboxyl group and/or carboxylic acid anhydride and having 150-15000 number-average molecular weight [e.g. terminal OH-containing polyolefin polyol] in the range of weight ratio of the components A/(A+B) of (1/100) to (99/100) and containing no free component A2 and, as necessary, containing a solvent.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279622

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 153/02	P G Y	7142-4 J		
151/00	P G X	7142-4 J		
167/07	P L A	8933-4 J		
	P L N	8933-4 J		
175/16	P H U	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-76644	(71)出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成4年(1992)3月31日	(72)発明者	木谷 安生 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	葉山 和秀 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 山本 隆也

(54)【発明の名称】 コーティング用樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 下記(A)成分と(B)成分とを含み、且つ、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物を実質的に含まず、A/(A+B)が重量比で1/100~99/100であるコーティング用樹脂組成物。

(A) ビニル芳香族化合物と共にジエンからなるブロック共重合体の水素添加物、エチレン系オレフィン共重合体、ポリプロピレン、及びこれらの塩素化物から選ばれる樹脂の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物によるグラフト変性樹脂

(B)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物とカルボキシル基及び/または無水カルボキシル基と反応し得る官能基を有する数平均分子量が150~150,000の有機化合物との反応生成物

【効果】 プラスチック類、特にオレフィン系樹脂に対して安定で優れた密着性を有し、プライマーとして用いた場合に低温耐衝撃性、顔料分散性に優れ、また塗料、インキ、接着剤用バインダーとして適用可能である。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 下記(A)成分と(B)成分とを含み、且つ、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物を実質的に含まず、A/(A+B)が重量比で1/100~99/100であるコーティング用樹脂組成物。

(A) ビニル芳香族化合物と共にジエンからなるブロック共重合体の水素添加物、エチレン系オレフィン共重合体、ポリプロピレン、及びこれらの塩素化物から選ばれる樹脂の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物によるグラフト変性樹脂

(B)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物とカルボキシル基及び/または無水カルボキシル基と反応し得る官能基を有する数平均分子量が150~150,000の有機化合物との反応生成物

**【請求項2】** (B)成分の有機化合物の官能基が水酸基である請求項1に記載の組成物。

**【請求項3】** 請求項1に記載のグラフト変性樹脂

(A)、反応生成物(B)、及び(A)及び(B)を溶解または分散し得る溶剤を含んで成る組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は新規なコーティング用樹脂組成物に関する。より具体的には、各種プラスチック、特にオレフィン系樹脂や、低極性ポリマーを基材とするフィルム、シート、成形品等の表面の塗装性や印刷性を向上させるための表面塗布剤、或いはこれらの表面用の塗料、インキ用バインダーとして好適なコーティング用樹脂組成物に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンプロピレン共重合体、エチレンプロピレン共役ジエン共重合体のようなオレフィン系樹脂や、スチレン・ブタジエン共重合体あるいはその水素添加物のような低極性ポリマー類は、安価な上に耐薬品性や成形性等の諸物性に優れていることから、電気部品、自動車部品を始め各種用途に積極的に使用されている。

**【0003】** これらの低極性ポリオレフィン類は表面に表面保護、美粧或いは記録等のために塗装や印刷を行う場合に塗料やインキの付着性が悪いという問題があり、これを解決するために、無水マレイン酸グラフトSEBSや無水マレイン酸グラフト塩素化ポリプロピレン等の変性ポリオレフィンを主体とするプライマーや、これらの変性ポリオレフィンをバインダーの中に組み込んだ塗料などが提案されている。しかしながらこれらのグラフト変性樹脂は、未だ低温耐衝撃性や顔料分散性等の性能が十分でなかった。また、極性樹脂への接着性も必ずしも十分とは言えず、接着剤等その他の分野への応用も困難であった。

**【0004】**

**【本発明が解決しようとする課題】** 本発明はプラスチッ

ク類、特にオレフィン系樹脂に対して安定で優れた密着性を有するコーティング用樹脂組成物であって、プライマーとして用いた場合に低温耐衝撃性、顔料分散性に優れており、またプライマーのみならず、各種プラスチックに対して優れた接着性を有する塗料、インキ、接着剤用バインダーとしてより広範囲な用途に適用可能なコーティング用樹脂組成物を提供せんとするものである。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、下記(A)成分と(B)成分とを含み、且つ、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物を実質的に含まず、A/(A+B)が重量比で1/100~99/100である上記課題を解決したコーティング用樹脂組成物を提供するものである。

(A) ビニル芳香族化合物と共にジエンからなるブロック共重合体の水素添加物、エチレン系オレフィン共重合体、ポリプロピレン、及びこれらの塩素化物から選ばれる樹脂の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物によるグラフト変性樹脂

(B)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物とカルボキシル基及び/または無水カルボキシル基と反応し得る官能基を有する数平均分子量が150~150,000の有機化合物との反応生成物

**【0006】** (A)成分のグラフト変性樹脂は、下記

(a)成分に(b)成分をグラフト反応せしめることによって得られる。(a)成分は、ビニル芳香族化合物と共にジエンからなるブロック共重合体の水素添加物、エチレン系オレフィン共重合体、ポリプロピレン、及びこれらの塩素化物の中から選ばれる。ビニル芳香族化合物重合体ブロックと共にジエン化合物重合体ブロックからなるブロック共重合体の水素添加物としては、スチレン/ブタジエンのジ、トリ或いはマルチブロック共重合体の水素添加物、スチレン/イソブレンのジ、トリ或いはマルチブロック共重合体の水素添加物が、エチレン系オレフィン共重合体等、即ち、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、 $\alpha$ -オレフィン共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・共役ジエン共重合体としては、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/プロピレン/ブテン共重合体、エチレン/プロピレン/ノルボルナジエン共重合体、エチレン/プロピレン/シクロペタジエン共重合体が例示される。これらの塩素化物としては、塩素化率10~40%の塩素化ポリプロピレン、塩素化チレン・プロピレン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物の塩素化物等が例示される。

**【0007】** (b)成分の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸、ジメチルマレイン酸、及びこれらの酸無水物が例示され

る。これらの中でも本発明の(A)成分としては、無水マレイン酸を用いたグラフト変性樹脂が好ましい。

【0008】グラフト変性樹脂の製法は、たとえば特開昭61-192743号公報等に開示されており、ラジカル重合開始剤の存在下、(a)成分に(b)成分をグラフト重合することにより得られる。グラフト重合方法としては、押出機を用いてこれらの原料を溶融混練し150℃ないし300℃でグラフト重合させる方法や、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の有機溶剤中にこれらを加熱溶解して50℃ないし200℃で0.1ないし20時間グラフト重合させる方法が挙げられる。ラジカル重合開始剤としてはアルキルパーオキシド、アリールパーオキシド、アシリルパーオキシド、アロイルパーオキシド、ケトンパーオキド、アゾニトリル等の通常のラジカル開始剤の何れでも使用できる。反応終了後、グラフト反応混合物の溶液を大量のアセトン中に投入して未反応の(b)成分を除去することによりグラフト変性樹脂(A)を得ることができる。

【0009】得られるグラフト変性樹脂(A)の分子量は、5,000~50,000の範囲が好ましい。5,000未満では、凝集力が不足して密着強度が低下し、また塗膜の耐溶剤性が悪化する。50,000を越える場合には、作業性が低下するので好ましくない。

(b)成分のグラフト量は特に限定されないが、0.1ないし20重量%の範囲であるのが好ましい。グラフト量が0.1%未満では本発明のコーティング用樹脂組成物の塗膜の塗料、インキ、接着剤、金属等への極性物質への付着性の低下がみられ、また20%を越える場合には、その製造が困難と成る上にポリオレフィンへの密着性が低下する恐れがある。

【0010】尚、グラフト反応物中に含まれる未反応の(b)成分は、悪臭、皮膚刺激等の作業環境の悪化を招くとともに、塗膜の耐水性を低下させて好ましくない。そこで、上記の様にアセトン中に投入して除去するか、或いは、後述する本発明に用いられる反応生成物

(B)の原料として未反応の(b)成分を利用し、グラフト反応混合物の溶液に(c)成分を加えて反応せしめて、(b)成分を無害化する方法が工程が少ない上に経済的で有る点で好ましい。又、本発明組成物中に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその酸無水物を実質的に含まないということは、A成分及びB成分の原料(b)成分の残存量が、本発明組成物中に合計で0.1重量%以下とする必要があるということである。

【0011】(B)成分は、上記(b)成分と、これと反応し得る官能基を有する(c)成分を反応することによって得られる。(B)成分の製造に用いられる(c)成分はカルボキシル基及び/または無水カルボキシル基と反応し得る少なくとも1種の官能基を有する数平均分子量が150ないし150,000の範囲の有機化合物であり、官能基としてはヒドロキシル基、アミノ基、エ

ポキシ基、イソシアナート基等が例示される。

【0012】ヒドロキシル基を有する化合物としては、ポリオレフィンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリラクトンポリオール、ポリウレタンポリオールが例示される。ポリオレフィンポリオールとしては、両末端ヒドロキシ基含有ポリブタジエンの水素添加物、両末端ヒドロキシ基含有ポリイソブレンの水素添加物等が挙げられ、なかでも分子量1000ないし5000のポリテール(三菱化成(株)製の末端水酸基含有ポリオレフィンポリオールの商品名)が好ましい。

【0013】ポリエステルポリオールとしては、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合反応によるポリエステルポリオールが挙げられる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール等及び前記のポリオレフィンポリオールが、多価カルボン酸としては、琥珀酸、アジピン酸、セバチン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ダイマー酸等が挙げられる。

【0014】ポリエーテルポリオールとしては、前記の多価アルコールとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等との反応によるポリエーテルポリオールが挙げられる。ポリラクトンポリオールとしては、前記多価アルコールとカプロラクトン、ブチロラクトン等のラクトン類との反応によるポリラクトンポリオールが挙げられる。ポリウレタンポリオールとしては、前記多価アルコールとポリイソシアネート、例えば、トルエンジイソシアネート、ジフェニールメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート等との反応によるポリウレタンポリオールが挙げられる。

【0015】アミノ基含有化合物としては、前記の多価カルボン酸とエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンpentamamin、プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソフォロンジアミン、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニールメタン等のポリアミンとの縮合反応によるポリアミドポリアミン等が好適に例示される。

【0016】エポキシ基含有化合物としては、1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエーテル、炭素数14及び15の混合アルコールのグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等が好適に例示される。イソシアナート基含有化合物としては、前記多価アルコールと過剰量の前記ポリイソシアネートとの反応によって得られ

るものを使用できる。

【0017】(c) 成分の分子量が150以下の場合は、得られた反応生成物を用いても耐水性や耐湿性の改良が充分でなく、又、(c) 成分の分子量が150, 000を超える場合はグラフト変性樹脂(A)との相溶性が低下し、得られたコーティング用樹脂組成物の貯蔵安定性が低下する。

【0018】反応は、(A) 成分の存在下或いは非存在下に、必要に応じて触媒を使用して、押出機を用いて溶融混練して150℃ないし300℃で反応させる方法や、有機溶剤中にこれらの原料を溶解して0℃ないし200℃で0.1ないし20時間反応させる方法が例示される。本反応に触媒は必ずしも必要ではないが、アミン類、4級アンモニウム塩、強酸、金属酸化物等の各種触媒を使用することもできる。

【0019】(B) 成分中の未反応の(b) 成分は除去する必要があるが、未反応の(c) 成分は精製により除去してもしなくても良いので、反応は、(b) 成分1モルに対して(c) 成分の官能基が0.8モル当量以上、好ましくは1モル当量以上用いて行われる。生成物には(b) 成分と(c) 成分の反応生成物、及び場合によりさらに未反応の(c) 成分を含有する。

【0020】本発明組成物中のグラフト変性樹脂(A)の割合は、重量比でA/(A+B)が1/100~99/100の範囲である。A成分がこれより少ない場合は、組成物から得られる塗膜のポリオレフィンへの密着性が不十分となり、一方A成分がこれより多い場合は、組成物への顔料分散性や組成物の分散安定性が不十分になる。

【0021】本発明のコーティング用樹脂組成物は、一般に、(A) 成分と(B) 成分を溶解または分散し得る溶剤を含んで成る組成物として使用される。具体的には、溶媒、例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素、テトラリン、ミネラルスピリット、ヘプタン、テトラヒドロフラン等の溶解性溶媒単独、或いはメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、セロソルブ、エタノール、プロパノール、等の各種極性溶媒との併用からなる溶媒に溶解してコーティング用樹脂組成物溶液として、また、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、セロソルブ、エタノール、プロパノール、水等の各種極性分散媒に分散されたコーティング用樹脂組成物分散体としても使用される。

【0022】これらの(A)および(B)を溶解または分散し得る溶剤(D)の使用量に特に制限はないが、取扱いのし易さや作業性等から、通常固形分濃度が1~70重量%の範囲であるのが好ましく、より好ましくは4

~60%の範囲で使用する。1%以下未満では1回の塗装で必要塗膜を得るのが困難であり、70%を越えると粘度が高すぎて作業性が悪くなる。塗工量は要求性能や対象物により異なるが通常は乾燥皮膜の厚みが0.1μないし100μとなるようにスプレー、刷毛、コータ一、印刷機等を用いて行う。

【0023】本発明の組成物には、各種の顔料、染料、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、チクソトロピー付与剤、増粘剤、レベリング剤、界面活性剤、乳化剤、防腐剤、ブロッキング防止剤、スリップ剤、帯電防止剤、粘着性付与剤等の各種添加剤、ポリイソシアネート化合物、ブロックイソシアネート、ポリエポキシド、アルキルエーテル化メラミンホルマリン樹脂、シランカップリング剤等の各種架橋剤、塩素化ポリプロピレン、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、セルロース樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリアミド樹脂等の各種塗工用樹脂を添加して用いる事ができる。

#### 【0024】

【本発明の効果】本発明の組成物はポリオレフィン等の各種プラスチックの塗料、接着剤、インキとの付着性向上させるためのプライマー；各種プラスチック用塗料・接着剤・インキの接着性向上用添加剤；各種プラスチック塗料用バインダー；各種プラスチック同士、或いはプラスチックと各種金属等とのヒートシール用接着剤、ドライラミネート用接着剤、感圧接着剤等の各種接着剤；各種プラスチックインキ用バインダー等として有用な、各種プラスチックとの付着性に優れた塗工用樹脂組成物である。プライマーとして用いた場合、顔料分散性、耐寒性、架橋性、分散媒への分散性、貯蔵安定性等が良好であり、また広範囲の用途に適用可能である。

#### 【0025】

【実施例】以下に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、例中特にことわりのないがぎり部は重量部を示す。

【製造例1】攪拌機、還流冷却管、滴下ロートおよび温度計を取り付けたガラスフラスコに、水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(a)(SEBSと略記)(クレイトンG-1652、シェルケミカル社製)100部、キシレン250部を仕込み、系内を窒素置換し125℃に昇温した後、無水マレイン酸6部とジクミルパーオキサイド1部をキシレン100部に溶解した溶液を5時間かけて滴下し、滴下終了後更に2時間同温度で保持する事により、グラフト反応を実施しグラフト変性樹脂(A-1)を製造した。(未反応の無水マレイン酸を除去精製した微黄色のグラフト樹脂の赤外吸収スペクトル測定及び中和滴定による無水マレイン酸のグラフト率約1.2重量%)。

【0026】このグラフト変性樹脂(A-1)101.2部、及び、無水マレイン酸4.8部を含むキシレン溶

液に、ポリウレタンジオール（c-1）（1, 6-ヘキサンジオール200重量部、平均分子量650のポリテトラメチレングリコール32部、イソフォロンジイソシアネート222部を反応して得られた化合物：平均分子量約570（計算値））のメチルエチルケトン溶液57.2部（固形分34.4部）（無水マレイン酸1モルに対してヒドロキシル基約2.4モル当量）を加え120℃で5時間反応させた後、エタノール10部、メチルエチルケトン20部、及びトルエンで希釈して、A／（A+B）が72/100のコーティング用樹脂組成物の20%溶液（I-1）を得た。（グラフト変性樹脂を析出濾別した濾液からキャストフィルムを作り赤外吸収スペクトルによる分析を行った結果、酸無水物に基づくピークがほぼ消滅しており（a）成分にグラフトしていない無水マレイン酸はすべてポリウレタンポリオールと反応していた。）このものの25℃における粘度は約520cPSの安定な溶液であった。

【0027】（評価）この組成物溶液500部に酸化チタン30部及びカーボンブラック1部を加えて練肉し、さらにヘキサメトキシメチルメラミン5部とメチルエチルケトオキシムでブロックされたヘキサメチレンジイソシアネートの環状3量体5部を加えて塗装用プライマーとし、このプライマーの顔料分散度を粒ゲージで測定したところ顔料分散度は5ミクロン以下と良好であった。また、40℃で1ヶ月貯蔵後も良好な流動性を保持しており、顔料の沈降も見られず、良好な貯蔵安定性を示した。尚、後記する塗装試験片作製のための塗装作業において未反応の無水マレイン酸に起因する悪臭や刺激は全く感じられなかった。

#### 【0028】

【製造例2】SEPS（クラレ（株）製セプトン2002）100部を用いてグラフト反応を行った無水マレイン酸グラフト率1.8%のグラフト変性樹脂（A-2）101.8部と未反応の無水マレイン酸4.2部を含むグラフト反応液に、ポリオレフィンジオール（c-3）（分子量2000のポリオレフィンポリオール（三菱化成（株）社製商品名ポリテールHA）132部とイソフォロンジイソシアネート12.3部を反応して得られた化合物：平均分子量約30,000）のトルエン溶液2240部（固形分として900部、未反応の無水マレイン酸に対してヒドロキシル基を1.4モル当量含む）、トルエン1500部を混合し実施例1と同様に120℃で5時間反応させた後、メチルイソブチルケトン171部、イソプロピルアルコール43部及びトルエンで希釈して、A／（A+B）が10/100のコーティング用樹脂組成物の32%溶液（I-2）（粘度210cPS）を得た。

#### 【0029】

【製造例3】SEBS50部、SEB（ステレン・ブタジエンジブロック共重合体、シェル化学社製クレイトン

G1726X）50部、及び無水マレイン酸4.5部を用いてグラフト反応を行い、グラフト変性樹脂（A-3）101部と未反応の無水マレイン酸3.5部を含むグラフト反応液を得た。次いでポリエステルジオール（c-2）（ネオペンチルグリコール104部、1.6-ヘキサンジオール228部、アジピン酸234部、ヘキサヒドロ無水フタル酸31部を脱水反応させて得た化合物：平均分子量約440（計算値））のメチルエチルケトン溶液13.2部（固形分として7.9部、未反応の無水マレイン酸に対してヒドロキシル基1.0モル当量を含む）を添加して120℃で5時間反応した後、酢酸ブチル36部、エタノール9部、及びトルエンで希釈して、A／（A+B）が90/100のコーティング用樹脂組成物の20%溶液（粘度260cPS）を得た。

#### 【0030】

【製造例4】塩素含量約26%の塩素化ポリプロピレン5部とSEPS95部に、無水マレイン酸15部を用いてグラフト反応を行って、グラフト樹脂（A-4）103.1部、及び未反応の無水マレイン酸11.9部を含む反応液を得た。ついで、グラフト反応液に製造例1で用いたポリウレタンポリオール（c-1）溶液69.2部（固形分41.5部）（グラフトされていない無水マレイン酸1モルに対してヒドロキシル基約1.2モル当量を含む）を加え120℃で5時間反応させた後、エタノール18部、メチルエチルケトン37部、及びトルエンで希釈して、A／（A+B）が66/100のコーティング用樹脂組成物の25%溶液（I-4）を得た。このものの25℃における粘度は約240cPSであった。

#### 【0031】

【製造例5】SEBS100部と無水マレイン酸6部を反応させてグラフト変性樹脂（A-5）101.2部及び、グラフトされていない無水マレイン酸4.8部を含むグラフト反応液を得た。ついでイソフォロンジアミン5部（グラフトされていない無水マレイン酸1モルに対してアミノ基約1.2モル当量を含む）を加え50℃で2時間反応させた後、エタノール22.2部、メチルエチルケトン44.4部、及びトルエンで希釈して、A／（A+B）が91/100のコーティング用樹脂組成物の20%溶液（I-5）を得た。このものの25℃における粘度は約730cPSの安定な溶液であった。

#### 【0032】

【製造例6】製造例1で得られたコーティング用樹脂組成物の20%溶液（I-1）500部にジオクチルスルフォコハク酸ソーダ2部を加え溶解した後、溶液と同量の蒸留水を加えながらホモミキサーで攪拌乳化させた。得られた乳化物に消泡剤を少量加えロータリーエバボレーターを用いて有機溶剤を減圧留去することによって、固形分が約50%のコーティング樹脂組成物の水分散体（I-6）を得た。この分散体は40℃で1週間の保管

及び25℃で1ヶ月の保管後も相分離せずに安定であった。

#### 【0033】

【比較例1】製造例1で得られたグラフト変性樹脂(A-1)溶液(固体分中に未反応無水マレイン酸4.5重量%を含む)にメチルエチルケトンを添加して固体分約20%の比較樹脂組成物溶液(I I - 1)を得た。プライマーの性能評価を実施した結果、耐温水性及び耐ヒートサイクル性が不良であった。また、作業時に未反応の無水マレイン酸に起因する刺激臭が感じられ、目がヒリヒリした。

#### 【0034】

【比較例2】製造例1のグラフト反応液から再沈して得た、精製された無水マレイン酸グラフトSEBS100部をトルエン400部に加熱溶解して溶液を調製した。次いでジオキチルスルフォコハク酸ソーダ2部を室温で混合溶解した。ホモミキサーで高速攪拌下に、溶液中に脱イオン水500部を添加し乳化した。

【0035】乳化液をロータリーエバボレーターに移し、消泡剤1滴を加えて減圧下に有機溶剤を留去して、固体分約50%の分散体(I I - 2)を得られた。このものは、40℃/1日で樹脂分が凝集分離し、貯蔵安定性不良であった。

#### 【0036】

【比較例3】製造例1で得られたグラフト変性樹脂(A-1)溶液450部に、エタノール10部(未反応の無水マレイン酸に対してヒドロキシル基を4.5モル当量)を加え、約80℃で8時間反応した後、メチルエチルケトン42部、及びトルエンを添加して固体分約20%の比較用樹脂組成物溶液(I I - 3)を得た。

#### 【0037】

【比較例4】製造例1で得られたグラフト変性樹脂(A-1)溶液450部に、製造例1で用いたポリウレタンポリオール(c-1)溶液11.2部(固体分6.7部、未反応の無水マレイン酸に対してヒドロキシル基を0.48モル当量含む)を添加し、約120℃で5時間反応した後、エタノール9部、メチルエチルケトン36部及びトルエンを添加して、A/(A+B)の比が90/100で固体分約20%の比較用樹脂組成物溶液(I I - 4)を得た。

#### 【0038】

【比較例5】製造例1で得られたグラフト変性樹脂(A-1)溶液4.6部を製造例2で用いたポリオレフィンジオール(c-3)のトルエン溶液630部(固体分253部、未反応の無水マレイン酸に対してヒドロキシル基を34モル当量含む)と混合し、120℃で5時間反応してA/(A+B)の比が0.4で固体分約40%の比較用樹脂組成物溶液(I I - 5)を得た。

#### 【0039】

【比較例6】製造例1で得られたグラフト変性樹脂(A-1)溶液450部に、製造例3で用いたポリエステルジオール(c-2)溶液0.5部(固体分0.3部、未反応の無水マレイン酸に対してヒドロキシル基を2モル当量含む)を添加し、約120℃で5時間反応した後、エタノール8部、メチルエチルケトン32部及びトルエンを添加して、A/(A+B)の比が99.6/100で固体分約20%の比較用樹脂組成物溶液(I I - 6)を得た。

#### 【0040】

##### 【評価例】

【塗装用プライマーの例】これらの組成物溶液を用いて、固体分100重量部当たり酸化チタン30部及びカーボンブラック1部を加えてサンドミルで練肉してプラスチック塗装用プライマーを調製し、密封容器に入れ40℃/1ヶ月放置後の変化を観察して、プライマー原液の顔料分散性を評価した結果を表1に示す。

【0041】また、プライマー原液に場合により表1に示す架橋剤を更に加え、有機溶剤系はキシレン/トルエンの混合比1/1の希釈溶剤で、分散体は水でオードカップ#4で約15~20秒の粘度に調製し、エアーガンで、表1に示す塗装用基板に乾燥膜厚が約10μとなるように吹き付け、水系に関しては80℃/30分焼き付け、有機溶剤系に付いては、室温で風乾した。次に、プライマー塗膜の上に市販の2液タイプのウレタン塗料を乾燥膜厚が約40μとなるようにスプレー塗装した後、80℃/1時間焼き付けて評価用試験片を作成した。初期密着性及び塗装試験片を23℃の恒温室に1週間放置した後の塗膜評価結果を表1に示す。

#### 【0042】

##### 【表1】

	評価例1	評価例2	評価例3	評価例4	評価例5	評価例6	評価例7	評価例8	評価例9	評価例10	評価例11
組成物溶液	I - 1 72/100	I - 2 10/100	I - 3 90/100	I - 4 66/100	I - 5 91/100	I - 6 72/100	I - 1 100/100	I - 3 93/100	I - 4 90/100	I - 5 0.4/100	I - 6 99.6/100
A / (A + B) 無水フタル酸量 (wt%)/固形分 (wt%)	-	-	-	-	-	-	4.5	-	-	-	-
固形分 (wt%)	20	32	20	25	20	50	20	20	20	40	20
溶媒系	混合溶媒	混合溶媒	混合溶媒	混合溶媒	水	混合溶媒	混合溶媒	混合溶媒	混合溶媒	混合溶媒	混合溶媒
顔料分散性 <sup>①</sup>	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
塗料組成物溶液	500	313	500	400	500	200	500	500	500	250	500
顔料配合 (ラミン樹脂 <sup>②</sup> ポリイソブチレ <sup>③</sup> エボキシ樹脂 <sup>④</sup> )	31	31	31	31	31	-	31	31	31	31	31
塗装基板 <sup>⑤</sup>	PP	PU	PBT	PP	PA	PP	PP	PP	PP	PP	PP
初期密着性	○	○	○	○	○	△	△	△	△	×	○
低温耐衝撃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○
耐カリ性	○	○	○	○	○	○	×	×	△	-	×
耐温水性	○	○	○	○	○	△	×	×	△	-	×
耐ヒートカット性 <sup>⑥</sup>	○	○	○	△	△	○	×	×	△	-	×

\* 1. ○ ; 变化なし~若干増粘、 × ; 顔料沈降または著しく増粘。

但し、I - 6は、層分離有無による評価。

\* 2. ヘキサメトキシメチルメラミン

\* 3. ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート3量体のメチルエチルケトオキシムブロック化体

\* 4. ビスフェノールAジグリシジルエーテルタイプの

エボキシ樹脂

\* 5 PP; ポリプロピレン

PU; ポリアミド

PBT; ポリブチレンテレフタレート

【0043】 \* 6 塗膜評価

初期密着性 : 基盤目 (2 mm角×100枚) セロテープテスト、同一場所で3回剥離後の結果。

○；残存耕目数95以上 △；95未満80以上

×；80未満

低温耐衝撃性：デュポン衝撃試験機を用い、2インチ撃心を予め-40℃に冷却してある試験片の塗装の上に当て、その上に1Kgの荷重を50cmの高さから落下させた時の塗装面の状態を目視評価。

○；殆ど異常なし

△；一部に微かなワレが認められる

×；明白なワレが認められる

耐ガソリン性：室温でガソリン中に1時間浸漬後にセロテープ剥離テスト

耐温水性：40℃の温水に240時間浸漬後にセロテープ剥離テスト

耐ヒートサイクル性：50℃/98%RH/16時間、室温/0.5時間、-30℃/3時間、室温/0.5時間、80℃/3時間、室温/1時間を1サイクルとして、3サイクル繰り返したあとにセロテープ剥離テスト

【0044】

【ヒートシール型接着剤の例】前記の組成物溶液を用いて表2の配合で脂環式石油樹脂（荒川化学（株）アルコンP125）、芳香族炭化水素樹脂（理化ハーキュレス（株）製クリスタレックス1120）、及びN-Oレイルエルカアミドを配合し、トルエンで希釈して固形分30%のヒートシール型接着剤を調製した。

【0045】調製した接着剤をポリプロピレン製ラベルの裏面に乾燥時塗工量が約3g/m<sup>2</sup>となるようにバーコーターを用いて塗工した。このラベルを表記載の被着物上に接着剤面が被着物面と接するように押し当て、ラベル側から表記載の温度のヒートシールバーを2Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2秒間押し当てる事によってヒートシールした。ヒートシールバーの温度110、120、130℃でヒートシールした時のラベルのピール強度及び耐寒熱性の結果を表2に示した。

【0046】

【表2】

		評価例12	評価例13	評価例14	評価例15	評価例16	評価例17
接着剤配合	組成物I-1	500	250				
	組成物I-2		156				
	組成物I-3			500	250		
	組成物I-4				200		
	組成物II-1					500	
	組成物II-5						250
被着物	石油樹脂	20	20	20	20	20	20
	炭化水素樹脂	20	20	20	20	20	20
	N-Oレイルエルカアミド	1	1	1	1	1	1
被着物**		PE	PE	AI	PET	PE	PE
接着強度**	110℃	○	○	○	○	△	×
	120℃	○	○	○	○	○	×
	130℃	○	○	○	○	○	×
耐寒熱性**	110℃	○	○	○	○	×	×
	120℃	○	○	○	○	△	×
	130℃	○	○	○	○	△	×

【0047】\*1 PE；ポリエチレン、AI；アルミニウム、PET；ポリエチレンテレフタレート

\*2 ショッパーを用いて、引張速度300mm/分でT形剥離強度を測定。

○；ピール強度500g/15mm以上

△；ピール強度300~500g/15mm

×；ピール強度300g/15mm以下

\*3 ラベルをヒートシールした被着物を80℃/5時間、室温/1時間、-30℃/5時間、室温/1時間を1サイクルとするヒートサイクルに10サイクル曝した後の、ラベルのピール強度を測定。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 5 識別記号 衆内整理番号 F I  
C 0 9 D 201/06 P D E 7242-4 J 技術表示箇所